

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-154010

(P2000-154010A)

(43)公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 1 B 25/37		C 0 1 B 25/37	Z 4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/04		C 0 9 C 1/04	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	4 K 0 6 2
	7/12	7/12	Z
C 2 3 F 11/00		C 2 3 F 11/00	F
審査請求 未請求 請求項の数8 書面 (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願平10-374921

(22)出願日 平成10年11月18日(1998.11.18)

(71)出願人 390011877

富士化学工業株式会社

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地

(72)発明者 小泉 憲一

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内

(72)発明者 町村 等

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内

(72)発明者 上坂 佐織

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微粒子リン酸亜鉛及びその製法並びにそれを用いた防錆顔料

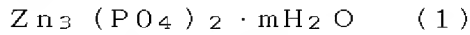
(57)【要約】

【課題】 優れた防錆効果のある無公害防錆顔料として平均二次粒子径が1 μ m以下の微粒子リン酸亜鉛を提供する。

【解決手段】 リン酸化合物と、亜鉛化合物とを、有機酸の存在下の水系媒体中で反応させることによって得られる下記式で示される微粒子リン酸亜鉛が優れた防錆効果を示す。 $Zn_3 (PO_4)_2 \cdot mH_2O$ (式中、 $m=0\sim4$)

【特許請求の範囲】

【請求項1】電子顕微鏡で観察した一次粒子径が、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する下記式で示される微粒子リン酸亜鉛。



(式中、 m は、0～正数)

【請求項2】平均二次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の請求項1記載の微粒子リン酸亜鉛。

【請求項3】リン酸化合物と、亜鉛化合物とを、有機酸の存在下の水溶性媒体中で反応させることを特徴とする請求項1又は2記載の微粒子リン酸亜鉛の製法。

【請求項4】リン酸化合物と、亜鉛化合物とを、有機酸の存在下の水媒体中で反応させ、次いで分散剤を添加することを特徴とする請求項1又は2記載の微粒子リン酸亜鉛の製法。

【請求項5】リン酸化合物と、亜鉛化合物とを、有機酸の存在下の水媒体中で反応させ、次いで分散剤の添加前または添加後に、湿式粉碎機を用いて解砕することを特徴とする請求項1又は2記載の微粒子リン酸亜鉛の製法。

【請求項6】請求項1又は2記載の微粒子リン酸亜鉛を有効成分とする防錆顔料。

【請求項7】請求項6記載の防錆顔料を配合した防錆塗料。

【請求項8】請求項6記載の防錆顔料を配合した防錆剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電顕微鏡で観察した一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下で平均二次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子リン酸亜鉛及びその製法、並びにこの微粒子リン酸亜鉛を有効成分とする安全性が高く且つ効果も高い防錆剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、防錆顔料としては、ジクロロメート、ストロンチウムクロメートなどのクロム化合物、鉛丹、塩基性クロム酸鉛、シアナミド鉛などの鉛化合物が多用されている。しかしながら、これらクロム系防錆顔料、鉛系防錆顔料は、防錆効果は優れているものの組成中にクロム、鉛という有害金属を含んでいるため、安全性という観点からは、近年大きく問題とされている。

【0003】こうした中、無公害で安全な防錆顔料として、各種リン酸化合物が着目されて来ており、特にリン酸亜鉛が本格的に検討されるようになってきた。リン酸亜鉛は、古くから防錆顔料として使用されているが、ジクロロメートなどのクロム系防錆顔料と比べて防錆効果が弱いため、その使用範囲が広がらないというのが実状である。

【0004】このリン酸亜鉛の防錆効果が弱いという欠

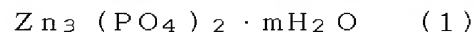
点は、リン酸亜鉛が本来有する粒子径が大きいこと（リン酸亜鉛は、板状の結晶物で粒子径は数十 μm になる。）に起因するとして、その粒子を微粒子化する試みは各種行われている。

【0005】特公昭49-2005では、リン酸亜鉛の反応時にシリカなどを入れて、微粒子リン酸亜鉛を製造する試みが開示されており、特開平4-310511では、リン酸亜鉛の亜鉛を他の金属に置き換えることにより、微粒子リン酸亜鉛を製造する試みが開示されているが、これらの開示技術で得られるリン酸亜鉛では、粒子径はまだ大きく、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子径の微粒子リン酸亜鉛は、創出されていない。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記実状に鑑み、平均二次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子リン酸亜鉛を開発し、優れた防錆効果のある無公害防錆顔料として提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、後に示す独自の製法により得られた電顕微鏡で見た一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の下記式で示される微粒子リン酸亜鉛



(式中、 m は、0～正数、好ましくは0～4)が上記課題を解決し得ることを見出した。

【0007】本発明の微粒子リン酸亜鉛の最大の特徴は、後記電子顕微鏡写真より明らかなように一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の均一な粒子径を有する微粒子リン酸亜鉛という点である。

【0008】この微粒子リン酸亜鉛は、乾式粉碎、分散剤の使用、或いは湿式粉碎などにより、容易に二次粒子径の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子リン酸亜鉛とすることができ、より好ましくは二次粒子径D90が $1\mu\text{m}$ 以下とすることができ、更に望ましくは、全ての二次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下とすることができる微粒子リン酸亜鉛である。この微粒子リン酸亜鉛は、粒子径が細かい為、例えば、防錆塗料の防錆顔料として使用した場合は、沈降し難く、均一で緻密な塗膜を生成させることができると共に、 $1\mu\text{m}$ 以下のサブミクロン粒子であるため溶解性も通常のリン酸亜鉛より優れており、金属表面にリン酸亜鉛の緻密できれいな皮膜を容易に析出させることができ、その結果優れた防錆効果を金属表面に与えることができる。

【0009】従来のリン酸亜鉛は、一次粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上の板状の結晶物であり、沈降し易く、緻密な塗膜を形成することができないばかりか、溶解性も悪く、効果のあるリン酸亜鉛皮膜を金属表面に形成させることも難しかった。このような本発明の微粒子リン酸亜鉛は、以下に示す独自の製法により、初めて開発された。

【0010】本発明の微粒子リン酸亜鉛は、以下の製法によって得ることができる。

【0011】この微粒子リン酸亜鉛は、具体的には、リン酸化合物と、亜鉛化合物とを、有機酸の存在下の水系媒体中で反応させることによって得ることができる。リン酸化合物としては、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸などのリン酸、これらリン酸とアルカリ金属類との水溶性塩類、例えば、リン酸1ナトリウム、リン酸2ナトリウム、リン酸3ナトリウムなど、または、リン酸アンモニウムなどが好ましい。亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛などが使用でき、特に制限はない。

【0012】有機酸としては、酢酸、蟻酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸などの脂肪酸モノカルボン酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸などの不飽和モノカルボン酸、安息香酸などの芳香族モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪酸ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪酸不飽和ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、オキサリ酢酸などのジカルボン酸、クエン酸、アコニット酸、D-イソクエン酸、リンゴ酸などのトリカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)などのテトラカルボン酸などの多価有機酸などがあげられるが、多価有機酸が望ましい。有機酸は、亜鉛化合物とリン酸化合物との反応に対して、結晶化抑制剤として作用し、この有機酸の存在下の反応でリン酸亜鉛は、結晶化が抑制され、大きな結晶が生成されず、小さな粒子として析出する。有機酸は、上記有機酸の中から一種又は2種以上を選択して使用でき、使用量は、生成する結晶粒子の大きさなどを考慮して決定されるものであり、亜鉛化合物に対して、0.1~20m o 1%が良好であり、より好ましくは0.5~10m o 1%が望ましい。0.1m o 1%以下では、結晶粒子が大きなリン酸亜鉛が存在し、20m o 1%を越える範囲では、結晶の大きさに影響せずに過剰の使用量となるためである。係る有機酸は、水溶性リン酸化合物と亜鉛化合物の反応の前、又は反応中においても適宜添加することができる。反応温度は、50℃以下で行うことができ、反応を促進させるためには、攪拌や超音波振動などを加えても良い。

【0013】このような反応条件下で析出するリン酸亜鉛は、微粒子であり、電子顕微鏡で観察した一次粒子は、1μm以下である。この一次粒子は凝集度合いが低く、解砕により比較的容易に一次粒子に近い粒子径とすることができる。具体的には、反応後、反応液に分散剤を添加したり、更には分散剤を添加後又は添加前に、強攪拌や湿式粉碎を施したりすれば、乾燥して粉碎後、一次粒子の大きさに近い粒子径である平均粒径1μm以下の二次粒子径のリン酸亜鉛とすることができる。すなわ

ち、リン酸化合物と、亜鉛化合物とを、有機酸の存在下の水媒体中で反応させ、次いで分散剤を添加する微粒子リン酸亜鉛の製法である。

【0014】この分散剤の例としては、高級脂肪酸類、高級脂肪酸塩類、高級脂肪酸系アルコールのリン酸エステル類、リン酸およびその塩類、ワックス類、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性活性剤又はカップリング剤などをあげることができる。

10 【0015】高級脂肪酸としては、例えば、ラウリル酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、リノール酸、ポリカルボン酸などであり、高級脂肪酸塩類としては、例えば、上記高級脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属類との塩、又はジメチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン類などの有機塩基との塩またはアンモニウム塩などをあげることができる。高級脂肪酸系アルコールのリン酸エステル類としては、例えば、高級脂肪酸アルコールのリン酸エステル、例えば、ラウリルエーテルリン酸、ステアリルエーテルリン酸、オレイルエーテルリン酸などのアルキルエーテルリン酸、ジアルキルエーテルリン酸、アルキルフェニルエーテルリン酸類、

20 ジアルキルフェニルエーテルリン酸類など、又はオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ステアリルエーテルリン酸カリウムなどのアルキルエーテルリン酸塩類、ヘキサメタリン酸およびその塩類などをあげることができる。
【0016】ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリル酸ジエタノールアミドなどのアルキロールアמיד類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ジステアリン酸ポリエチレングリコールなどのポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノカブリン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、ジステアリン酸ソルビタンなどのソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタンなどのポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリ

40 コールエーテル類などをあげることができる。
【0017】カチオン系界面活性剤としては、例えば塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウム塩類、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩などのアルキルジメチルベンジルアンモニウム塩類などをあげることができる。

50 【0018】両性活性剤としては、ヤシ油アルキルベタ

インなどのアルキルベタイン類、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルアミドベタイン類、Z-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインなどのイミダゾリン類、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンなどのグリシン類をあげることができる。

【0019】カップリング剤としては、例えばシラン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤などをあげることができる。本発明においては、上記分散剤から選ばれた1種以上を同時に使用することもできる。

【0020】分散剤の添加量は0.1~10重量%であり、好ましくは0.5~6重量%の範囲である。0.1重量%以下では分散性が悪く、10重量%以上では効果は十分であるが、経済的には有利ではない。

【0021】

【作用】このようにして得た本発明の微粒子リン酸亜鉛は、塗料及び防錆顔料を含む防錆コーティング液などの各種防錆剤として使用する場合は、特に制限がなく、常法に従って使用できる。特に塗料、防錆コーティング液など液状品に使用する場合は、本発明の微粒子リン酸亜鉛は、通常これら液状品を製造する際に使用されるボールミル、サンドミルなどで簡単に一次粒子に近い粒子径に解砕することができるので、容易に防錆効果を得ることができる。又、本発明の微粒子リン酸亜鉛は、粒子径が均一であることも大きな長所であり、塗料、防錆剤などに配合した場合は、安定して均一な塗膜を得ることができる。

【0022】本発明のリン酸亜鉛からなる防錆剤は、油系、溶剤系、水溶系、エマルジョン系など、各種塗料用樹脂などを用いて塗料化できる。具体的には、例えば、アルキド樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂などの各種塗料用合成樹脂、油性ワニス、ボイル油などの油系樹脂、塩化ゴム、環化ゴムなどのゴム誘導体、カチオン電着樹脂、その他繊維素誘導体を用いられる。これら樹脂は単独または2種以上併用して用いることもできる。

【0023】本発明の防錆剤は、色調が白色であり、色彩を自由に選択できる。

【0024】本発明をより明確にするために以下の実施例を示す。

【実施例】

【0025】実施例1

500mlステンレス容器に水180gを入れ、攪拌下酸化亜鉛50g、クエン酸1水和物3.87gを添加して混合した。この混合液に75%リン酸53.5gを3

0分かけて添加し、反応させた。次いで、常法に従い、この反応液をヌッチェで濾過し、水で十分に洗浄した後、110℃で12時間乾燥、粉碎し、白色粉末83.6gを得た。この粉末を電顕顕微鏡で観察した。その結果は図1（電顕顕微鏡写真）に示すとおりであった。この結果から、一次粒子径が1μm以下であることが確認される。

【0026】実施例2

実施例1の混合液に、分散剤として10%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液8.6gを添加した以外は、実施例1と同様にして処理操作を行って白色粉末82.1gを得た。この粉末をレーザー開設式粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-2000A）を用いて粒度分布を測定したところ、平均粒径D50は0.95μmであった。

【0027】実施例3

実施例1の混合液に、分散剤として10%ポリカルボン酸アンモニウム水溶液8.6gを添加した以外は、実施例1と同様にして処理操作を行って白色粉末82.9gを得た。この粉末の平均粒径D50は0.92μmであった。

【0028】実施例4

実施例1の混合液に対し、ボールミル粉碎機（φ0.5mmジルコニアビーズ）を用いて湿式粉碎した。この液に、10%ポリカルボン酸ナトリウム水溶液を8.6g添加し、引き続き実施例1と同様に処理して白色粉末80.6gを得た。この粉末の平均粒径D50は0.74μmであった。

【0029】比較例1

クエン酸を添加しない以外は、実施例1と同様にして、白色粉末を得た。この粉末を電子顕微鏡で観察した。その結果は図2（電子顕微鏡写真）に示すとおりであった。この結果から一次粒子が10μm以上のものが多数認められる。

【0030】

【発明の効果】本発明の微粒子リン酸亜鉛は、電顕顕微鏡で観察した一次粒子径が1μm以下で平均二次粒子径が1μm以下の微粒子リン酸亜鉛であり、この微粒子リン酸亜鉛を防錆顔料とすれば安全性が高く且つ効果も高い防錆塗料や防錆剤を提供することができる。また、本発明の微粒子リン酸亜鉛は塗料中での分散性がよく、沈降しにくく、かつ塗膜にムラを生じさせにくくので塗料用防錆剤に有用である。

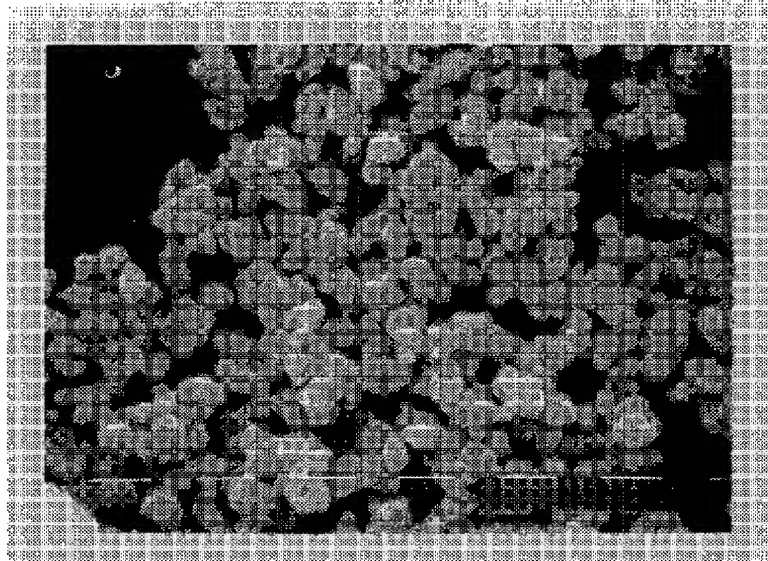
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたリン酸亜鉛粒子の写真である（図中の一目盛りは1μmを示す）。

【図2】比較例1で得られたリン酸亜鉛粒子の写真である（図中の一目盛りは10μmを示す）。

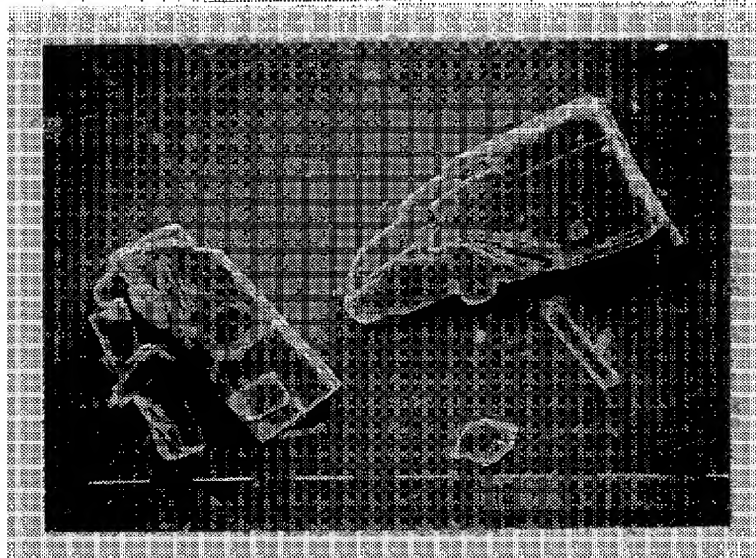
【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J037 AA11 CA05 CA11 CA15 CA22
CC00 DD05 DD24 EE28 EE29
EE43 FF24 FF28
4J038 EA011 HA416 KA20 MA14
NA03
4K062 AA01 AA03 BA08 BB30 EA11
FA14 GA08